

**BEITRAG ZUR KENNTNIS
DER VINYLENHOMOLOGEN
DER DI- UND TRIPHENYLMETHANFARBSTOFFE**

Verkürzte Fassung der
Inauguraldissertation
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch- naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Helmut Franz Schmidt
aus Lörrach/Baden

1957
Frankfurt/Main 1962

Druck: Kurt Landa

**BEITRAG ZUR KENNTNIS
DER VINYLENHOMOLOGEN
DER DI- UND TRIPHENYLMETHANFARBSTOFFE**

Verkürzte Fassung der
Inauguraldissertation
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Helmut Franz Schmidt

aus Lörrach/Baden

Frankfurt/Main 1962

Druck: Kurt Landa

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professor Dr. R. Wizinger und Professor Dr. C. Grob.

Basel, den 19.2.1957

Prof. Dr. W. Becker
Dekan

Herrn Helmut Franz Schmidt wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 19.2.1957 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 19.2.1957 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel :

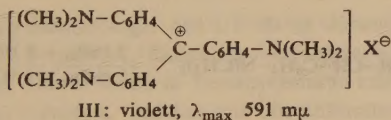
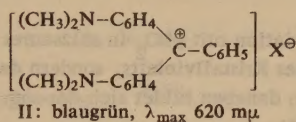
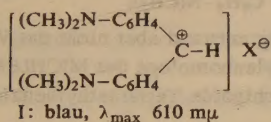
"Beitrag zur Kenntnis der Vinylhomologen der Di- und Triphenylmethanfarbstoffe"

kann eingesehen oder entliehen werden :

1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel
2. in der Universitätsbibliothek Basel
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek Bern



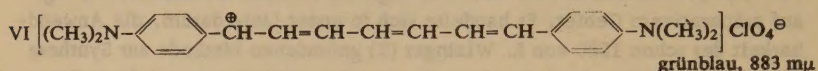
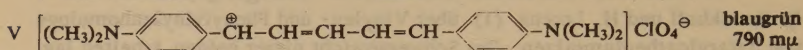
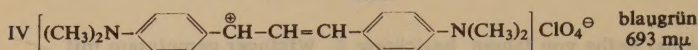
Vor einer Reihe von Jahren berichtete R. Wizinger gemeinsam mit G. Renckhoff und H. Lorenz (1) über Vinyl- und Phenylvinylhomologe von Triarylcarbeniumsalzen. Das Schwergewicht dieser beiden Arbeiten lag auf präparativem Gebiet. Es handelte sich in erster Linie darum, die Anwendbarkeit der schon 1930 von R. Wizinger (2) gefundenen Methode zur Synthese derartiger Farbsalze durch Kondensation von Diaryläthylenen und deren Säureadditionsprodukten, den Diarylmethylcarbeniumsalzen, mit aromatischen Aldehyden und Ketonen zu erproben. Der Gedanke an die systematische Erfassung der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe trat zunächst noch zurück. Nunmehr habe ich damit begonnen, diese Themastellung in den Vordergrund zu rücken. Im folgenden soll zunächst über einige Vinylhomologe des Michlerschen Hydrolblaus (I), des Malachitgrüns (II) und des Kristallviolets (III) berichtet werden :



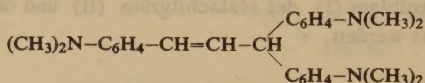
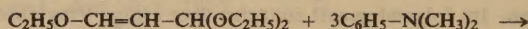
- (1) I. Mitteilung : R. Wizinger und G. Renckhoff, *Helf. Chim. Acta* 24, 369 E (1961); II. Mitt. : H. Lorenz und R. Wizinger, *ebenda* 28, 600 (1945).
 (2) Dtsch. Reichspat. 639 910 v. 23. 11. 1930, I. G. Farbenindustrie AG (R. Wizinger) C. 1937 I, 5052

Es werden hier im Sinne einer Vereinfachung in der Regel nur die Carbeniumextremformeln benutzt, weil diese für die Systematik und die Symbolisierung der wichtigsten Reaktionen mit basischen Partikeln anschaulicher sind als die Chinonimmoniumformeln.

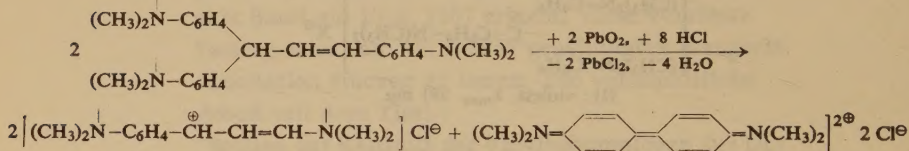
Vom MICHLERSchen Hydrolblau konnte ich die Vinylhomologen IV, V und VI fassen (Lösungsfarbe und λ_{max} in Eisessig):



Das Vinylenhomologe IV, das 1, 3-Bis-(p-dimethylamino-phenyl)-vinylen-carbenium-perchlorat, hatte W. König (3) schon 1934 in Händen. Er kondensierte β -Äthoxy-acroleinacetat und Dimethylanilin mit Zinkchlorid zur Leukbase des Vinylenhomologen vom Kristallviolett.



Bei der Oxydation mit PbO_2 in salzsaurer Lösung entstand aber nicht das Vinylenhomologe des Kristallvioletts, sondern das Vinylenhomologe des MICHLERschen Hydrolblaus; daneben bildet sich das sog. holochinoide Tetramethylbenzidiniumdichlorid (4).

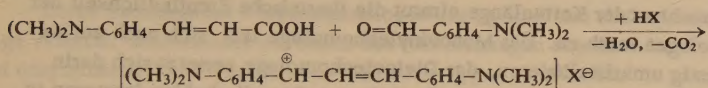


Zu dieser interessanten Reaktion sei hier nur erwähnt, daß auch einige andere Fälle ermittelt sind, in denen bei der Einwirkung von Halogen oder anderen oxydierenden Agenzien auf Verbindungen mit dem Charakter eines Leukokörpers an Stelle des Wasserstoffes ein organischer Rest abgespalten wird (6). Es bliebe

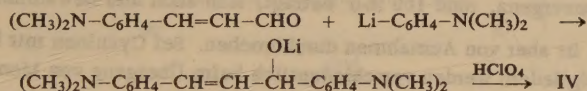
- (3) W. König und K. Seifert, Ber. dtsch. Chem. Ges. 67, 2112 (1934)
- (4) Über den Chromophor in den Benzidiniumsalzen s. R. Wizinger, "Über einatomige und mehratomige Chromophore", Meded. Vlaamse Chem. Veren, 19, 65 (1957).
- (5) R. Wizinger und R. Gross, Helv. chim. Acta 35, 411 (1952)
- (6) Verwandte Reaktionen s. H. Meerwein, P. Hofmann und F. Schill, J. prakt. Chem. (2) 154, 266 (1940). -R. Wizinger und Y. Al-Attar, Helv. chim. Acta 30, 189 (1947)

abzuklären, ob der Dimethylaminophenyl-Rest als Radikal abgetrennt wird welches sich zu Tetramethylbenzidin dimerisiert, oder ob zunächst p-Chlor-dimethylanilin entsteht, das unter dem Einfluß der Säure in das Benzidinium-disalz übergeht (6).

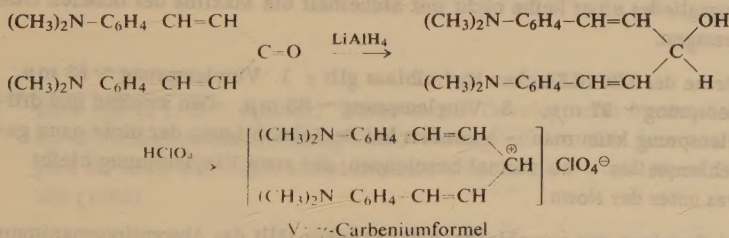
Das Monovinylenhomologe des Hydrolblaus erhielt ich durch saure Kondensation von Dimethylaminozimtsäure mit Dimethylaminobenzaldehyd :



Die Kondensation ist also von Decarboxylierung begleitet. Als Kondensationsmittel wurde ein Gemisch von Essigsäureanhydrid, Eisessig und der berechneten Menge 70-proz. Überchlorsäure oder aber eine Lösung von krist. Borsäure in Essigsäureanhydrid (Boressigsäureanhydrid) benutzt. Das Perchlorat wurde mit NaClO_4 ausgefällt. Das Farbsalz ist noch auf einem zweiten Wege erhältlich, nämlich durch Einwirkung von Dimethylaminophenyllithium (7) auf Dimethylaminozimaldehyd (8) und Umsetzung des Anlagerungsproduktes mit Überchlorsäure :



Für das Di-vinylenhomologe, das 1.5-Bis-(p-dimethylamino-phenyl)-divinilen-carbenium-perchlorat, diente als Ausgangsmaterial Tetramethyldiaminodibenzalacetone. Dieses wurde in Tetrahydrofuran mit Lithiumaluminiumhydrid zum Carbinal reduziert, welches mit Überchlorsäure das Farbsalz bildet :



(7) H. Gilman und D. A. Shirley, J. Amer. chem. Soc. 72, 2181 (1950).

(8) W. König, K. Schramek und G. Rösch, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 2074 (1928).

Zur Darstellung des Tri-vinylhomologen VI verwendete ich wieder die Reaktion von Dimethylaminophenyllithium mit dem entsprechenden Aldehyd, d. h. dem Dimethylaminophenylheptatrienal, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{CHO}$. Leider entsteht dieser ungesättigte Aldehyd bei der Kondensation von Dimethylaminobenzaldehyd mit Paraldehyd in konz. Schwefelsäure bestenfalls mit einer Ausbeute von nur 6 % neben dem Hauptprodukt, dem Dimethylaminozimaldehyd (8).

Mit zunehmender Kettenlänge nimmt die thermische Empfindlichkeit der Vinylhomologen rasch zu. Das Monovinylhomologe läßt sich noch aus siedendem Eisessig umkristallisieren, das Divinylhomologe zersetzt sich darin langsam, das Trivinylhomologe rasch. Daher mußten die beiden letzteren in der Weise umkristallisiert werden, daß man eine bei gewöhnlicher Temperatur hergestellte Lösung in Nitromethan in engen, zylindrischen Gefäßen vorsichtig mit Äther überschichtete und längere Zeit stehen ließ. Aus der großen Empfindlichkeit des Trivinylhomologen dürfte sich der unschöne C-Wert erklären, doch zeigt die Absorptionskurve im Sichtbaren, daß die Substanz keine farbigen Beimengungen enthält.

Es erschien geboten, an diesen Vinylhomologen des Hydrolblaus festzustellen, ob die bekannte Regel, daß bei symmetrischen Cyaninen der Vinylensprung konstant, ohne Konvergenz, rund 100 m μ beträgt, sich auch hier bewahrheitet.

Diese Regel ist aber von Ausnahmen durchbrochen. Bei Cyaninen mit heterocyclischen Endgliedern werden verschiedentlich beim Übergang von Monovinyl- zum Divinyl-Salz beachtliche Abweichungen nach unten und oben festgestellt. Bis jetzt sind Schwankungen zwischen 55 und 154 m μ beobachtet worden. In manchen Fällen lassen sich diese Anomalien durch sterische Einflüsse erklären. Es ist aber zumindest nicht erwiesen, daß dieses Argument in allen Fällen gilt. Auch bei den späteren Vinylensprüngen kommen, wenn auch geringere, Abweichungen vor, z. B. 20 m μ nach unten. Es lassen sich also aus dem Maximum des Anfangsgliedes einer Reihe nicht mit Sicherheit die Maxima der höheren Glieder vorhersagen.

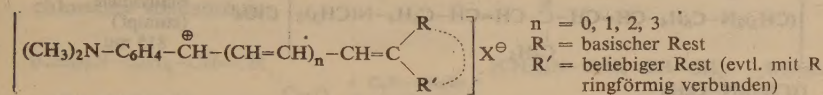
Für die Reihe des MICHLERSchen Hydrolblaus gilt: 1. Vinylensprung ~ 83 m μ , 2. Vinylensprung ~ 97 m μ , 3. Vinylensprung ~ 93 m μ . Den zweiten und dritten Vinylensprung kann man - besonders bei Berücksichtigung der nicht ganz geringen Fehlerquellen - als normal bezeichnen; der erste Vinylensprung bleibt aber etwas unter der Norm.

Bei Cyaninen mit verschiedenen Endgliedern fällt das Absorptionsmaximum nur dann mit dem Mittelwert zusammen, der sich aus den Maximen der beiden entsprechenden, symmetrischen Cyanine errechnet, wenn die beiden Endglieder

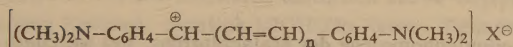
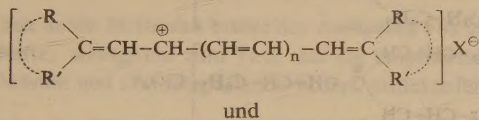
(8) W. König, K. Schramek und G. Rösch, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 2074 (1928).

trotz verschiedener Struktur den gleichen elektronischen Einfluß auf die Methinkette ausüben, d. h. gleich basisch sind. Ist dies nicht der Fall, dann sinkt das Maximum des unsymmetrischen Cyanins nach Wellenlängen unter dem Mittelwert zurück, und zwar um so mehr, je größer der Unterschied der Basizitäten der Endglieder ist. Mit zunehmender Länge der Vinylenkette wird diese Abweichung (Deviation) immer größer, so daß die Vinylensprünge immer kürzer werden (9).

Durch Synthese der Vinylenhomologen des Hydrolblaus sind wir nun in die Lage versetzt, umfassender als bisher die Abweichungen von der Mittelwertsregel bei unsymmetrischen Cyaninen des folgenden Typus zu erfassen.



Diese Cyanine stellen nämlich Mischtypen dar von



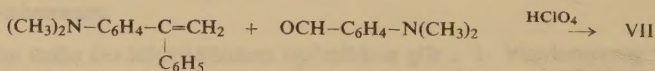
- (9) siehe hierzu L. G. S. Brooker, "Some Recent Developments in the Chemistry of Photographic Sensitizing Dyes, Vortrag auf dem XIV. Internat. Kongreß für reine und angewandte Chemie, Zürich; Experientia (Basel) Suppl. II 229 (1955)

VINYLENHOMOLOGE DES MALACHITGRÜNS

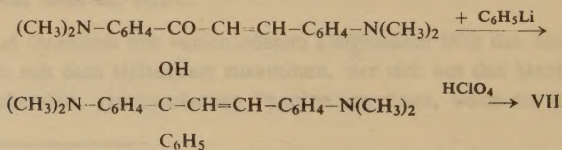
Vom Malachitgrün (II) konnte ich bisher die sechs Vinylenhomologen VII - XII fassen (Lösungsfarbe und $\lambda_{\max}$ in Eisessig) :

VII	$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right] \text{ClO}_4^\ominus$	grün 713 m μ
VIII	$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right] \text{ClO}_4^\ominus$	grünstichig blau 810 m μ
IX	$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right] \text{ClO}_4^\ominus$	blauviolett (stumpf) 815 m μ
X	$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right] \text{ClO}_4^\ominus$	blautichig grün 660 und 488 m μ
XI	$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH} \\ \text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right] \text{ClO}_4^\ominus$	violett 765 m μ
XII	$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH} \\ \text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH} \end{array} \right] \text{ClO}_4^\ominus$	blauviolett (stumpf) 830 m μ

Das Mono-vinylenhomologe des Malachitgrüns, bei welchem die Vinylengruppe zwischen das zentrale C-Atom und einen der Dimethylaminophenylreste eingeschoben ist (VII), war bereits von R. Wizinger und G. Renckhoff (1) dargestellt worden durch Kondensation von Dimethylaminodiphenyläthylen in einem Gemisch von Essigsäureanhydrid, Eisessig und 70-proz. Überchlorsäure :



Das gleiche Präparat wurde nun erhalten durch Einwirkung von Phenyllithium auf 4.4'-Tetramethyl-diaminochalkon (10) und Umsetzen des Additionsproduktes mit Überchlorsäure :



(10) R. Wizinger, S. Losinger und P. Ulrich, Helv. chim. Acta 39, 5 (1956)

In der Malachitgrünreihe entsprechen die Größen der Vinylensprünge der Norm, wenn die Vinylengruppen zwischen die Dimethylaminophenylgruppen und das zentrale C-Atom eingefügt werden. So ist der Vinylensprung beim Übergang vom Malachitgrün (II) zum Monovinylhomologen VII $\Delta = 93 \text{ m}\mu$. Für den Übergang zu den beiden Divinylhomologen VIII und IX gilt Δ (VIII-VII) = $97 \text{ m}\mu$ und Δ (IX-VII) = $102 \text{ m}\mu$.

Naturgemäß wirkt eine zwischen dem Zentralatom und der unsubstituierten Phenylgruppe befindliche Vinylengruppe weit weniger bathochrom, da der Hauptausgleich der Elektronendichte von Dimethylaminogruppe zu Dimethylaminogruppe verläuft. So beträgt der Vinylensprung vom Malachitgrün nach X $\Delta = 40 \text{ m}\mu$, für den Übergang von VII nach XI $\Delta = 52 \text{ m}\mu$ und für IX nach XII $\Delta = 15 \text{ m}\mu$. Über die Werte dieser drei Vinylensprünge eingehender zu diskutieren wäre noch verfrüht.

Im Kristallviolett ($\lambda_{\text{max}} 591 \text{ m}\mu$) wirkt die dritte Dimethylaminogruppe gegenüber dem Malachitgrün ($\lambda_{\text{max}} 620 \text{ m}\mu$) bekanntlich hypsochrom. Dieses Phänomen tritt in der Reihe der Triarylcarbeniumsalze ganz allgemein auf. Dieses "Problem des dritten Auxochroms" ist schon viel erörtert worden. Der hypsochrome Effekt erklärt sich ganz einfach dadurch, daß das dritte Auxochrom den Elektronenmangel am zentralen C-Atom abschwächt und damit dessen elektronensaugende Wirkung, d. h. dessen chromophoren Charakter, herabsetzt. Diese Beziehung ist bei der Betrachtung der Vinylensprünge mit zu berücksichtigen.

Bei der Gegenüberstellung des Kristallvioletts (III) mit seinem Monovinylhomologen XIII ergibt sich Δ (XIII-III) = $91 \text{ m}\mu$, beim Übergang vom Monovinylhomologen zum symmetrischen Divinylhomologen XIV aber ein deutlich geringerer Wert Δ (XIV-XIII) = $80 \text{ m}\mu$. Vergleichen wir nun XIII ($\lambda_{\text{max}} 690 \text{ m}\mu$) mit VII ($\lambda_{\text{max}} 713 \text{ m}\mu$), XIV ($\lambda_{\text{max}} 770 \text{ m}\mu$) mit IX ($\lambda_{\text{max}} 815 \text{ m}\mu$), so erhalten wir für die Wirkung des dritten Auxochroms im ersten Fall einen hypsochromen Effekt von $23 \text{ m}\mu$, im zweiten Fall einen solchen von $45 \text{ m}\mu$. Es ist beabsichtigt, dieses Problem an anderer Stelle eingehender zu behandeln.

Die Synthese der Divinylhomologen von Di- und Triphenylcarbeniumsalzen ist auch deswegen von Wert, weil wir dadurch in die Lage versetzt werden, die Wirkung des Ringschlusses durch auxochrome Gruppen zu erfassen (12, 13). Verknüpfen wir nämlich in derartigen Farbsalzen die C-Atome 1 und 5 mit einer Sauerstoffbrücke, so erhalten wir 1.5-Diaryl- bzw. 1.3.5-Triaryl-pyryliumsalze, die Verknüpfung mit der Brücke -N(R)- (mit R = H, Alkyl, Aryl) führt zu den entsprechenden Pyriadiumsalzen usw., z. B. ergibt bei dem folgenden Divinylhomologen des Malachitgrüns ($\sqrt{\text{V}}$ -Carbeniumformel) Ringschluß mit -O- das 2.6-Bis-dimethylaminophenyl-4-phenyl-pyryliumsalz:

(12) R. Wizinger, Angew. Chem. 61, 391 (1949), vorläufige Mitteilung.

(13) R. Hahn, Dissertation Univ. Basel 1958.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

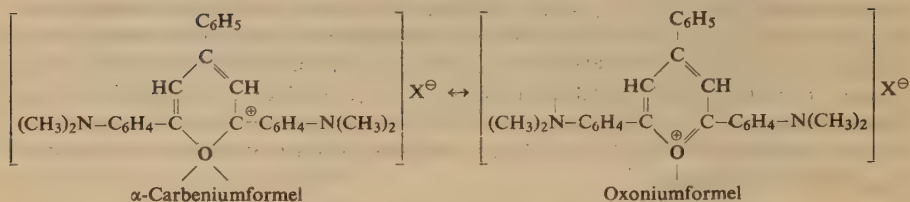
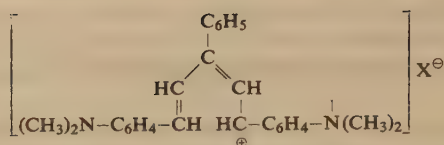
1.3-Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-vinylen-carbenium-perchlorat (IV). — a) 0.75 g *Dimethylaminobenzaldehyd* und 0.95 g *Dimethylaminozimtsäure* werden in der Wärme in 12 ccm Acetanhydrid gelöst. Dann wird gut gekühlt und vorsichtig in kleinen Anteilen mit einem Gemisch von 0.6 ccm 70-proz. *Überchlorsäure* und 9 ccm Eisessig versetzt. Dann erhitzt man kurz bis fast zum Siedepunkt, läßt abkühlen und gibt zu der intensiv grünblauen Lösung 20 ccm dest. Wasser: dunkelgrünblaue Kristalle, Ausbeute 50–60 %. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig blaugüne Nadeln vom Schmp. 168–170° (Zers.). Löslich in Eisessig, Aceton, Alkohol mit blaugrüner Farbe. Lösung in Pyridin blaugrün, in konz. Schwefelsäure gelboränge. $\lambda_{\max}$ 693 m μ (in Eisessig).

$C_{19}H_{23}ClN_2O_4$ (378.3) Ber. C 60.23 H 6.12 Gef. C 60.28 H 6.30

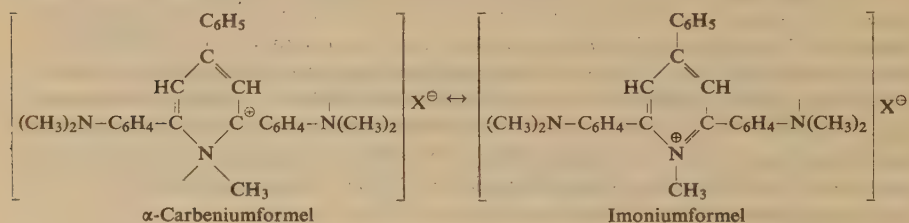
b) 2 g krist. Borsäure werden vorsichtig in kleinen Teilen in 20 ccm heißem Acetanhydrid gelöst. Hierzu wird ein Gemenge von 1 g *Dimethylaminobenzaldehyd* und 1.3 g *Dimethylaminozimtsäure* gegeben und das Ganze 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wird mit einer Lösung von 0.9 g $NaClO_4$ in 10 ccm Eisessig versetzt. Nach einigem Stehen wird das Farbsalz mit 20 ccm Wasser ausgefällt und aus Eisessig umkristallisiert.

c) Zu einer Suspension von 1.3 g *Dimethylaminozimtaldehyd* in 40 ccm absol. Benzol wird eine aus 5 g *p*-Brom-dimethylanilin und 0.55 g Lithium in 25 ccm absol. Äther dargestellte Lösung von *Dimethylaminophenyllithium* gegeben. Das Ganze wird 45 Min. zum Sieden erwärmt und dann 20 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die *Zersetzung der Additionsverbindung* erfolgt unter starkem Rühren und Kühlen mit Eis, indem man nacheinander 10 ccm Wasser, 25 ccm Eisessig, 3.2 ccm 20-proz. *Überchlorsäure* und nach kurzer Zeit weitere 40 ccm Wasser zugibt. Das Farbsalz fällt zunächst ölig aus; es wird pulvrig, wenn man noch 30 ccm Äther zum Reaktionsgemisch fließen läßt und noch einige Zeit tüchtig rührt. Umkristallisieren aus Eisessig. Ausbeute rund 70 %.

1.5-Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-divinylen-carbenium-perchlorat (V). — Zu einer Lösung von 2.05 g *Tetramethyldiaminobenzalacetone* in 60 ccm absol. Tetrahydrofuran läßt man unter sorgfältigem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit im Laufe von 45 Min. eine Lösung von 0.07 g *Lithiumaluminiumhydrid* in 25 ccm absol. Tetrahydrofuran unter gutem Rühren zutropfen. Hierauf erwärmt man auf 40° und rührt noch 30 Min. weiter. Nun wird mit Eis gekühlt und das Additionsprodukt zersetzt, indem man nacheinander 10 ccm Wasser, 15 ccm Eisessig, 2.8 g 20-proz. *Überchlorsäure* und nochmals 30 ccm Wasser zugibt. Das feinkristallin ausfallende Rohprodukt wird mit Benzol ausgewaschen und mehrmals aus Nitromethan/Äther umkristallisiert: goldgrün glänzende, feine Nadelchen. Zers.-P. ca. 165°. Löslich in Eisessig



Ringschluß mit -N(CH₃)- ergibt das 1-Methyl-2.6-dimethylaminophenyl-4-phenyl-pyridiniumsalz :



In den offenkettigen Divinylencarbeniumsalzen kann der Ausgleich der Elektronendichte nur über die Kohlenstoffkette erfolgen. In Perylum- und Pyridiniumsalzen wirkt außerdem der Ausgleich der Elektronendichte vom ring-schließenden Auxochrom zum Auxochrom an den Phenylgruppen mit und vor allem auch die mehr oder weniger starke Annäherung des Perylum- bzw. Pyridiniumringes an den aromatischen Zustand. Wir sind nun in der Lage, diese Beziehungen an anschaulichen Beispielen zu untersuchen. Hierüber wird noch ausführlich zu berichten sein.

und Alkohol mit blaugrüner bis grüner Farbe. Lösung in Pyridin schwach gelbgrün; in konz. Schwefelsäure rotviolett. $\lambda_{\max}$ 790 m μ (in Eisessig).

$C_{21}H_{25}ClN_2O_4$ (404.9) Ber. C 62.30 H 6.22 Gef. C 62.33 H 6.27

1.7-Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-trivinylen-carbenium-perchlorat (VI). — Eine Suspension von 1 g *Dimethylaminophenyl-heptatrienal* in 30 ccm absol. Benzol wird mit einer aus 4 g *p*-Brom-dimethylanilin und 0.44 g Lithium in 18 ccm absol. Äther dargestellten Lösung von *Dimethylaminophenyllithium* versetzt. Das Gemisch wird 30 Min. zum Sieden erwärmt und 20 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Zur Überführung des Additionsproduktes in das Farbsalz werden unter gutem Rühren nacheinander 10 ccm Eiswasser, 80 ccm Eisessig und 2.1 ccm 20-proz. *Überchlorsäure* zugegeben; nach einiger Zeit fügt man noch 120 ccm Eiswasser hinzu. Das braune, amorphe Rohprodukt wird sorgfältig aus Nitromethan/Äther umkristallisiert (völlige Reinigung schwierig): metallisch glänzendes, grünschwarzes, mikrokristallines Pulver. Zers.-P. ca. 155°. In Eisessig und Alkohol grünblau löslich. In Pyridin Entfärbung; in konz. Schwefelsäure blaurote Lösung. $\lambda_{\max}$ 883 m μ (in Eisessig).

$C_{23}H_{27}ClN_2O_4$ (430.9) Ber. C 64.10 H 6.32 Gef. C 62.41 H 6.97

1.3-Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-1-phenyl-vinylen-carbenium-perchlorat (VII). — Eine aus 5.9 g Brombenzol und 0.83 g Lithium in 35 ccm Äther dargestellte Lösung von *Phenyllithium* wird zu einer Suspension von 2.2 g 4.4'-*Tetramethyl-diaminochalkon* in 40 ccm absol. Benzol zutiefen gelassen und das Ganze 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach etwa 18 Stdn. werden unter lebhaftem Rühren und guter Kühlung zunächst 10 ccm Eiswasser, dann 15 ccm Eisessig und 3.2 ccm 20-proz. *Überchlorsäure* und schließlich nochmals 40 ccm Eiswasser zugegeben. Das Farbsalz fällt kristallin aus. Umkristallisieren aus Eisessig: metallisch grün glänzende Nadeln. Zers.-P. ca. 178°. Mit grüner Farbe löslich in Eisessig und Alkohol. Lösung in Pyridin gelbstichig grün, in konz. Schwefelsäure gelb. $\lambda_{\max}$ 713 m μ (in Eisessig).

$C_{25}H_{27}ClN_2O_4$ (454.9) Ber. C 66.00 H 5.98 Gef. C 66.10 H 5.87

Identisch mit dem von R. WIZINGER und G. RENCCKHOFF¹⁾ aus *Dimethylaminodiphenyläthylen* und *Dimethylaminobenzaldehyd* dargestellten Produkt.

1.5-Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-1-phenyl-divinylen-carbenium-perchlorat (VIII). — a) 0.28 g *Dimethylaminodiphenyläthylen* und 0.22 g *Dimethylaminobenzaldehyd* werden in der Wärme in 2 ccm Acetanhydrid gelöst. Nach dem Abkühlen wird vorsichtig eine Lösung von 0.11 ccm 70-proz. *Überchlorsäure* in 6 ccm Eisessig zugetropft und dann das Ganze 3 Min. zum Sieden erhitzt. Dann wird gekühlt und das Farbsalz mit Wasser ausgefällt. Das Rohprodukt wird in Ameisensäure (80-proz.) gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser wieder ausgefällt. Anschließend wird aus Chloroform/Tetrachlorkohlenstoff oder aus Nitromethan/Äther umkristallisiert: braunrot glänzende, feine Nadelchen. Zers.-P. ca. 157°. Mit grünstichig blauer Farbe löslich in Eisessig und Alkohol. In Pyridin Entfärbung; Lösung in konz. Schwefelsäure erst violett, dann blaugrün. $\lambda_{\max}$ 810 m μ (in Eisessig).

b) Zu einer Suspension von 1.05 g *Dimethylaminocinnamylidenacetophenon* in 30 ccm Benzol wird eine aus 3 g *p*-Brom-dimethylanilin und 0.33 g Lithium in 15 ccm absol. Äther dargestellte Lösung von *Dimethylaminophenyllithium* zugegeben und das Ganze 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Stehen über Nacht wird das Additionsprodukt durch Zugabe von erst 10 ccm Wasser und dann von 35 ccm Eisessig und 1.7 ccm 20-proz. *Überchlorsäure* in das

Farbsalz überführt. Nach Zugabe von weiteren 70 ccm Wasser fällt dieses pulvrig aus. Umkristallisieren aus Nitromethan Äther. Die Ausbeuten sind so besser als nach Verfahren a).

$C_{27}H_{29}ClN_2O_4$ (481.0) Ber. C 67.42 H 6.08 Gef. C 67.45 H 6.00

1.5-Bis- *p*-dimethylamino-phenyl -3-phenyl-divinyl-en-carbenium-perchlorat (IX). a) 0.8 g *o*-Methyl-styrol und 2 g Dimethylamino-benzaldehyd werden in der Wärme in 12 ccm Acetanhydrid gelöst. Nach dem Abkühlen läßt man sehr vorsichtig ein Gemisch von 0.6 ccm 70-proz. Überchlorsäure und 12 ccm Eisessig zutropfen. Das Ganze wird solange auf dem Wasserbad erhitzt, bis intensive, schmutzig violette Farbe aufgetreten ist. Längeres Erhitzen ist zu vermeiden. (Der Versuch erfordert einige Übung.) Dann kühlt man sofort mit Wasser ab und läßt eine halbe Stunde stehen. Unter dauerndem Rühren und Kratzen der Gefäßwand mit einem Glasstab gibt man tropfenweise solange 20-proz. Essigsäure zu, bis das Farbsalz feinpulvrig ausgefallen ist. Umkristallisiert wird aus Chloroform Tetrachlorkohlenstoff oder Nitromethan/Äther: messingglänzende Nadelchen. Zers.-P. ca. 177°. In Eisessig mäßig löslich mit stumpf blauvioletter Farbe, wenig löslich in Alkohol stumpf blaugrün. Lösung in Pyridin oliv (weitgehende Säureabspaltung); Lösung in konz. Schwefelsäure gelb. $\lambda_{\max}$ 815 m μ (in Eisessig).

b) Zu einer Suspension von 5 g Tetramethyldiaminodibenzalaceton in 100 ccm absol. Benzol wird langsam eine aus 9.8 g Brombenzol, 1.5 g Magnesium und 50 ccm absol. Äther dargestellte Lösung, von Phenylmagnesiumbromid zutropfen gelassen. Anschließend läßt man 30 Min. unter Rückfluß sieden und dann 20 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Durch Zugabe von 20 ccm Eisessig und einer Lösung von 10 g Ammoniumchlorid in 60 ccm Wasser und anschließend von 7 ccm 20-proz. Überchlorsäure wird in das Farbsalz übergeführt. Dieses fällt zunächst ölig aus. Man dekantiert die beiden Flüssigkeitsschichten ab und rührt solange mit 100 ccm Äther durch, bis das Rohprodukt pulvrig geworden ist. Gereinigt wird durch zweimaliges, vorsichtiges Umkristallisieren aus Nitromethan Äther.

Die Ausbeuten betragen bei beiden Verfahren nur 10–15%.

$C_{27}H_{29}ClN_2O_4$ (481.0) Ber. C 67.42 H 6.08 Gef. C 67.38 H 6.05

1.1-Bis- *p*-dimethylamino-phenyl -3-phenyl-vinyl-en-carbenium-perchlorat (X). - 1 g MICHLERS Keton wird in 20 ccm absol. Benzol gelöst und zu einer aus 4.15 g *o*-Brom-styrol und 2 g Lithium in 20 ccm absol. Äther dargestellten Lösung von *o*-Styryl-lithium gegeben. Das Gemisch wird 30 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und dann 20 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Zur Umwandlung der Additionsverbindung in das Farbsalz wird nacheinander mit 10 ccm Wasser, 40 ccm Eisessig, 1.6 ccm 20-proz. Überchlorsäure und weiteren 150 ccm Wasser versetzt. Der Farbstoff fällt als grünschwarzes Pulver aus. Umkristallisiert wird aus Aceton Äther: blauschwarze Nadeln. Ab 120° beginnende Zersetzung. Lösung in Eisessig und Alkohol bläulichgrün (etwas stumpf). Lösung in Pyridin braungrün, in konz. Schwefelsäure orange. $\lambda_{\max}$ 660 und 488 m μ (in Eisessig).

$C_{25}H_{27}ClN_2O_4$ (454.9) Ber. C 66.01 H 5.98 Gef. C 66.14 H 6.05

1.3-Bis- *p*-dimethylamino-phenyl -5-phenyl-divinyl-en-carbenium-perchlorat (XI). - Eine aus 8.23 g *o*-Brom-styrol und 4 g Lithium in 40 ccm absol. Äther dargestellte Lösung von *o*-Styryl-lithium wird zu einer Suspension von 2.2 g 4,4'-Tetramethyl-diaminochalkon gegeben, das Ganze 30 Min. zum Sieden erhitzt und dann 20 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nacheinander werden unter Kühlung und gutem Rühren 10 ccm Eiswasser, 18 ccm Eisessig

und 3.2 ccm 20-proz. *Überchlorsäure* hinzugefügt. Bei Zugabe von weiteren 45 ccm Wasser fällt das Farbsalz pulvrig aus. Umkristallisieren aus Eisessig/Äther: schwarzviolett, kristallines Pulver. Zers.-P. ca. 180°. In Eisessig und Alkohol löslich mit violetter Farbe. Lösung in Pyridin violett, in konz. Schwefelsäure braunorange. $\lambda_{\max}$ 765 m μ (in Eisessig).

C₂₇H₂₉ClN₂O₄ (481.0) Ber. C 67.42 H 6.08 Gef. C 67.40 H 6.14

1.5-Bis- p-dimethylamino-phenyl-3-styryl-divinyl-carbenium-perchlorat (XII). — Eine Lösung von *o*-Styryl-lithium, dargestellt aus 8.23 g *o*-Brom-styrol und 4 g Lithium in 40 ccm absol. Äther, wird zu einer Suspension von 2.4 g Tetramethyldiaminodibenzalacetone in 40 ccm absol. Benzol zufließen gelassen und das Reaktionsgemisch 45 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach etwa 24 stdg. Stehen bei Zimmertemperatur werden unter Kühlung und lebhaftem Rühren nacheinander 10 ccm Wasser, 17 ccm Eisessig und 3.2 ccm 20-proz. *Überchlorsäure* zuge tropft. Zur vollständigen Ausfällung des Perchlorats wurden nach kurzer Zeit weitere 40 ccm Wasser zugegeben. Das Rohprodukt wird aus Aceton/Äther umkristallisiert: dunkelblau-violettes, mikrokristallines Pulver. Zers. ab 158°. Löslich in Eisessig und Alkohol mit etwas stumpfer, blauvioletter Farbe. Lösung in Pyridin schmutzig graugrün, in der Hitze brauner und heller gefärbt. Lösung in konz. Schwefelsäure braunorange. $\lambda_{\max}$ 830 m μ (in Eisessig).

C₂₉H₃₁ClN₂O₄ (507.0) Ber. C 68.70 H 6.16 Gef. C 68.45 H 6.13

1.1.3-Tris- p-dimethylamino-phenyl-vinyl-carbenium-perchlorat (XIII). — Zu einer Suspension von 2.2 g 4,4'-Tetramethyl-diaminochalkon in 40 ccm absol. Benzol läßt man eine aus 5 g *p*-Brom-dimethylanilin und 0.55 g Lithium in 22 ccm absol. Äther dargestellte Lösung von Dimethylaminophenyllithium zufließen und erwärmt das Ganze 30 Min. zum Sieden. Umwandlung des Additionsproduktes in das Farbsalz wie bei der Verbindung IV unter c) beschrieben (S. 212). Das Rohprodukt wird zuerst aus Aceton/Äther und dann aus Nitromethan/Äther umkristallisiert: grünglänzendes, kristallines Pulver. Zers.-P. ca. 175°. In Eisessig und Alkohol blau löslich. Lösung in Pyridin blau, in konz. Schwefelsäure gelb. $\lambda_{\max}$ 690 m μ (in Eisessig).

C₂₇H₃₂ClN₃O₄ (498.0) Ber. C 65.11 H 6.48 Gef. C 65.17 H 6.40

Identisch mit dem von R. WIZINGER und G. RENCKHOFF¹⁾ aus Tetramethyldiaminodiphenyläthylen und Dimethylaminobenzaldehyd dargestellten Produkt.

1.3.5-Tris- p-dimethylamino-phenyl-divinyl-carbenium-perchlorat (XIV). — Eine Suspension von 4.8 g Tetramethyldiaminodibenzalacetone in 150 ccm absol. Benzol wird langsam mit einer aus 10 g *p*-Brom-dimethylanilin und 1.1 g Lithium in 45 ccm Äther bereiteten Lösung von Dimethylaminophenyllithium versetzt und dann eine Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach 20 stdg. Stehen bei Zimmertemperatur werden nacheinander 50 ccm Eiswasser, 12 ccm Eisessig und 6.4 ccm 20-proz. *Überchlorsäure* zugegeben. Das Farbsalz scheidet sich zunächst als dunkles, metallisch glänzendes Öl ab. Die Äther/Benzol-Schicht und die Wasser/Eisessig-Schicht werden soweit wie möglich abgehebert und der rote Farbstoff wird tüchtig mit 50 ccm Äther behandelt, wobei er sich verfestigt. Zunächst wird aus Chloroform/Äther umgefällt und dann aus Nitromethan/Äther umkristallisiert: rotbraunes, metallisch glänzendes; kristallines Pulver. Zers.-P. ca. 153°. In Eisessig und Alkohol mit blaugrüner Farbe löslich. Lösung in Pyridin blaugrün, in konz. Schwefelsäure rot. $\lambda_{\max}$ 770 m μ (in Eisessig).

C₂₉H₃₄ClN₃O₄ (524.0) Ber. C 66.46 H 6.54 Gef. C 66.49 H 6.40

1.3-Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-1-[p-methoxy-phenyl]-vinylen-carbenium-perchlorat. — Eine Lösung von *Dimethylaminophenyllithium*, dargestellt aus 5 g *p*-Brom-dimethylanilin und 0.55 g Lithium in 25 ccm absol. Äther wird in eine Suspension von 2.1 g *4-Dimethylamino-4'-methoxy-chalkon* in 40 ccm absol. Benzol einfließen gelassen und das Reaktionsgemisch 45 Min. unter Rückfluß zum Sieden erwärmt. Nach 20stdg. Stehen wurden nacheinander 10 ccm Eiswasser, 15 ccm Eisessig und 3.2 ccm 20-proz. *Überchlorsäure* zugegeben. Nach einiger Zeit fällt man mit weiteren 60 ccm Wasser das Farbsalz vollständig aus. Das Rohprodukt wird aus Eisessig oder Aceton/Äther umkristallisiert: grünglänzende, feine Nadelchen. Zers.-P. ca. 170°. Mit grünstichig blauer Farbe löslich in Alkohol und Eisessig. Pyridinlösung grünstichig blau, Lösung in konz. Schwefelsäure orange. $\lambda_{\max}$ 705 m μ (in Eisessig).

$C_{26}H_{29}ClN_2O_5$ (485.0) Ber. C 64.39 H 6.03 Gef. C 64.50 H 6.18

1.5-Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-3-[p-methoxy-phenyl]-divinylen-carbenium-perchlorat. Zu einer Suspension von 2.5 g *Tetramethyldiaminodibenzalacetone* in 80 ccm absol. Benzol gibt man eine aus 1.12 g Magnesium und 8.6 g *p*-Brom-anisol in 50 ccm absol. Äther dargestellte Lösung von *Anisylmagnesiumbromid*. Das Gemisch wird eine halbe Stunde lang zum Sieden erhitzt. Dann werden unter Eiskühlung zunächst eine Lösung von 4 g Ammoniumchlorid in 10 ccm Eisessig und 60 ccm Wasser und dann 3.4 ccm 20-proz. *Überchlorsäure* zugegeben. An der Grenze zwischen der benzolisch-ätherischen und der sauren, wäßrigen Schicht scheidet sich das Rohprodukt in öliger Form ab. Die beiden Flüssigkeiten werden abgehebert und 80 ccm Eiswasser und 30 ccm Äther zugegeben. Bei lebhaftem Rühren erstarrt das Produkt nach einiger Zeit kristallin. Umkristallisiert wird zunächst aus Chloroform/Äther und anschließend aus Nitromethan/Äther. Ausbeute ca. 4 % an goldbraun glänzenden Nadelchen. Ab 150° Zersetzung. Lösung in Eisessig violett, in Alkohol stumpf rotviolett. Lösung in Pyridin unter Aufhellung violettrot; Lösung in Schwefelsäure orange. $\lambda_{\max}$ 805 m μ (in Eisessig).

$C_{28}H_{31}ClN_2O_5$ (511.0) Ber. C 65.81 H 6.12 Gef. C 65.80 H 6.07

Curriculum vitae

Am 27. Mai 1927 wurde ich, Helmut Franz Schmidt, als Sohn des Volksschulrektors Franz Schmidt und seiner Ehefrau Olga, geb. Baumann, in Lörrach (Baden) geboren. Ich besitze die deutsche Staatsangehörigkeit.

Nach Besuch der Volksschule in Schopfheim (Baden) von 1934 bis 1937 trat ich in die Oberrealschule Schopfheim ein.

Im August 1943 wurde ich zum Militärdienst einberufen und kehrte im September 1946 aus Gefangenschaft zurück.

Im Juli 1947 legte ich an der Oberrealschule Schopfheim die Reifeprüfung ab. Nun begann ich bei der Fa. "Färberei und Appretur Schusterinsel" in Weil am Rhein eine Lehre als Garnfärber, die ich im Oktober 1949 beendete. Abschluß : Facharbeiter-Diplom.

Im Wintersemester 1949/50 begann ich an der Universität Freiburg (Breisgau) mit dem Studium der Chemie (im Hauptfach). Seit dem Sommer-Semester 1950 bin ich an der Universität Basel immatrikuliert.

Vorlesungen und Praktika belegte ich bei den Herren Professoren :
Dr. H. Erlenmeyr, H. Staudinger (Freiburg) in anorganischer Chemie;
Dr. M. Brenner, Dr. H. Dahn, Dr. C. A. Grob, Dr. T. Reichstein,
Dr. E. Schlittler, Dr. R. Wizinger in organischer Chemie;
Dr. W. Kuhn, Dr. Mecke (Freiburg) in physikalischer Chemie
(1. Nebenfach);
Dr. P. Bearth, Dr. M. Reinhard, Dr. E. Wenk in Mineralogie
(2. Nebenfach);
Dr. Niehaus, Dr. E. Salin und Dr. V. F. Wagner in Nationalökonomie
(3. Nebenfach).

Ferner belegte ich Grundvorlesungen und Anfängerpraktikum in Physik bei den Herren Professoren Dr. W. Gentner (Freiburg) und Dr. P. Huber.

Die vorliegende Dissertation, die im Mai 1954 begonnen wurde, entstand am Institut für Farbenchemie der Universität Basel unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Wizinger.

Am 8. Dez. 1954 verheiratete ich mich mit Fräulein Christl Gräßlin* aus Schopfheim.

